Beiträge zur Chemie des Thiazyltrifluorids

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. **Klaus-Jürgen Scherf**

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544307_0049

Beiträge zur Chemie des Thiazyltrifluorids

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. **Klaus-Jürgen Scherf**

Göttingen 1966

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Prof. Dr. O. Glemser

Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 66

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Glemser in der Zeit vom 15. November 1963 bis zum 18. April 1966 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Glemser danke ich sehr für die Stellung dieser interessanten Arbeit, sowie für die wertvollen Anregungen und die Unterstützung, die er mir stets hat zukommen lassen.

Herrn Dr. A. Müller danke ich für die Auswertung der Infrarotspektren.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	6
II. Theoretischer Teil	13
1. a) Darstellung des NSF_3	13
b) UV-Spektrum	16
2. Polymerisation des NSF_3	18
3. Hydrolysenzwischenprodukte des NSF_3	21
4. a) Darstellung des $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$	23
b) Struktur des $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$	24
5. Substitution des Fluors im NSF_3 durch organ. u. anorg. Reste	29
III. Experimenteller Teil	32
1. a) Versuche zur Darstellung von NSF_3	32
b) Messung des UV-Spektrums	34
2. Versuche zur Polymerisation des NSF_3	36
3. Versuche zur Isolierung der Hydrolysenzwischenprodukte	4o
4. a) Darstellung von $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$	41
b) Analytik	42
c) Messung des IR-Spektrums	45

Seite

5. Versuche zur Substitution des Fluors im NSF_3 durch organ. und anorg. Reste 47

IV. Darstellung der Ausgangssubstanzen 49

a) AgF_2 49

b) S_4N_4 49

c) NSF_3 51

d) $NSF_2N\ (C_2H_5)_2$ 52

V. Literaturverzeichnis 54

Lebenslauf 57

I. Einleitung

Im Jahre 1955 wurde zum ersten Male in der Literatur über eine Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindung berichtet. O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler [1] fluorierten Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 mit Silberdifluorid AgF_2 in Tetrachlorkohlenstoff und erhielten das Tetrathiazyltetrafluorid $N_4S_4F_4$ als farblose, nadelförnige Kristalle. Aus den flüchtigen Reaktionsprodukten konnte das bei 0° siedende Thiazylfluorid NSF [2] isoliert werden. Ein Jahr später wurde dann das bei Zimmertemperatur gasförmige Thiazyl-trifluorid [3] [4] (Fp = - 72, 6 ° C; Kp = - 27,1 ° C) durch Fluorierung von NSF mit Silberdifluorid erhalten.

Im Vergleich mit dem NSF ist das NSF_3 sehr stabil. Man kann NSF_3 vom SF_6 ableiten, indem man drei Fluoratome durch ein Stickstoffatom ersetzt. Gegenüber SF_6 ist im NSF_3 der F - S - F Winkel nur um 4 ° erweitert und der S - F Abstand ca. 0,01 Å verkürzt. Während jedoch im SF_6 die 3 s -, 3 p - und 3 d - Elektronen zum oktaedrischen Zustand sp^3d^2 hybridisieren, liegt im NSF_3 eine sp^3 Hybridisierung der Orbitale vor. Zusätzlich treten zwei

p_{π} - d_{π} - Bindungen zwischen dem Stickstoff und dem Schwefel auf.

Die Struktur wurde durch Messungen der IR-Absorption [5] der kernmagnetischen Resonanz des Fluors [5] und durch Auswertung des Mikrowellenspektrums [6] bestimmt. Die kernmagnetische Resonanzabsorption des Thiazyl-trifluorids liegt in der Nähe der Absorption von Schwefelhexafluorid. Daher müssen alle Fluoratome an den Schwefel gebunden sein und sich in gleichwertigen Positionen befinden. Hieraus und auf Grund des IR-Spektrums wird für das NSF_3-Molekül die Symmetrie C_{3v} gefordert.

Thiazyl-trifluorid kann auch direkt aus S_4N_4 und AgF_2 erhalten werden, indem man mit einem Überschuß an AgF_2 und in siedendem Tetrachlorkohlenstoff arbeitet. Neben NSF_3 entstehen aber mindestens noch zehn weitere, flüchtige Verbindungen, von denen NSF, SF_6, SF_4, OSF_2, O_2SF_2, SO_2, CCl_3F und CCl_2F_2 entweder isoliert oder durch IR-Spektren nachgewiesen wurden [4]. Die Reinigung [7] des NSF_3-Rohproduktes erfolgt durch Hydrolyse des SOF_2 und SF_4 und Oxidation der Ver-

unreinigung wie SO_2 durch eine wässrige Permanganatlösung und durch festes, fein verteiltes Bleidioxid. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ erhält man ein ungefähr 95 %-iges NSF_3, das nur noch SF_6, CCl_3F und CCl_2F_2 enthält. Die letzten Verunreinigungen lassen sich gaschromatographisch beseitigen [6]. Nach der gaschromatographischen Reinigung zeigt das IR-Spektrum des NSF_3 keine Verunreinigung mehr (s. Spektrum S. 10).

NSF_3 bildet sich neben NSF auch beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Schwefel und Silberdifluorid in Tetrachlorkohlenstoff [8]. Die Ausbeute ist jedoch so gering und die Verunreinigung so stark, daß eine Isolierung des NSF_3 nicht gelang.

Verwendet man statt NH_3 und AgF_2 Stickstofftrifluorid und leitet dieses durch geschmolzenen Schwefel, so entsteht nicht, wie erwartet, NSF_3, sondern Thiazylfluorid NSF und Thiothiazylfluorid SSF_2. Bei Verwendung von Schwefelleber als Reaktionsschmelze verschiebt sich das Verhältnis von NSF gegenüber SSF_2 zugunsten von NSF [9]. Größere Mengen an NSF_3 sollen entstehen, wenn man S_2F_{10}

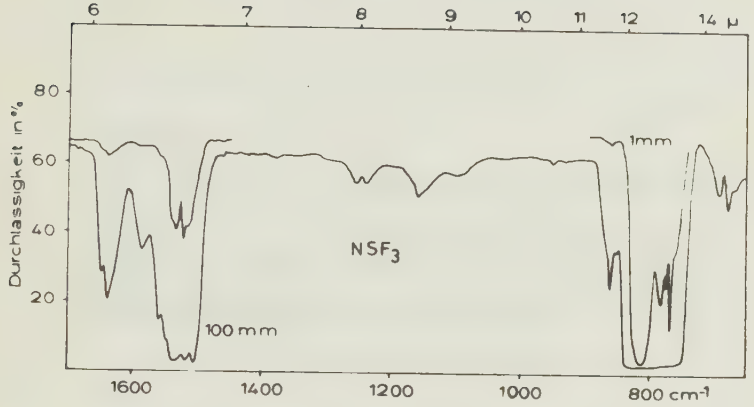
mit einem Unterschuß von NH_3 umsetzt [10]. Nähere Angaben fehlen noch.

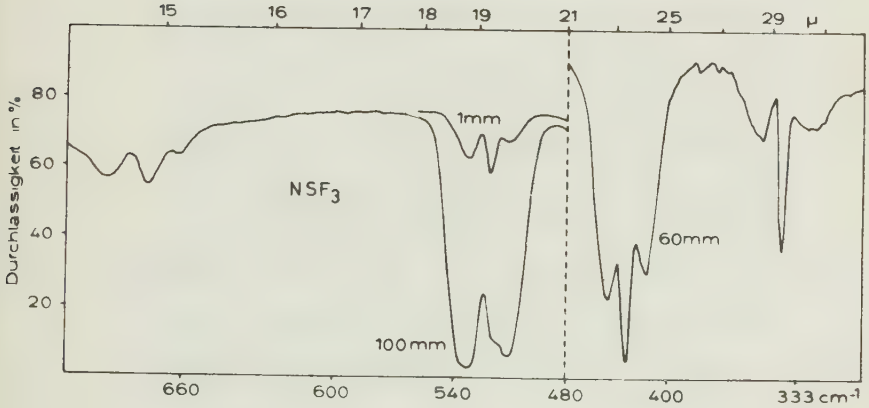
Eine weitere Möglichkeit, zum NSF_3 zu gelangen, besteht darin, daß man N-Fluorformyliminoschwefeldifluorid [11] $SF_2 = N - COF$ mit Silberdifluorid fluoriert. [12]:

$$F - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - N = SF_2 + 2\ Ag\ F_2 \longrightarrow COF_2 + NSF_3 + 2\ Ag\ F$$

Dieses Verfahren liefert sehr gute Ausbeuten, hat aber den Nachteil, daß zur Darstellung des SF_2=N-COF Schwefeltetrafluorid benötigt wird. Allerdings erfolgt die Fluorierung zum NSF_3 schneller als die Fluorierung des Schwefeltetranitrids. Außerdem lassen sich mühelos größere Mengen des SF_2=N-COF in einem Ansatz fluorieren, indem die Ausgangsverbindung über AgF_2 in einem Nickelrohr geleitet wird.

NSF_3 ist gegenüber verdünnten Säuren und Wasser beständig. Mit verdünnten Laugen liefert die Hydrolyse Amidosulfonsäure und Fluoridionen. [13]





IR-Spektrum von NSF_3

Bortrifluorid reagiert mit NSF_3 zu einer weißen, kristallinen Substanz im Verhältnis 1 : 1 [13) 14)]. Bei Zimmertemperatur dissoziiert $NSF_3 \cdot BF_3$ vollständig in die Einzelbestandteile.

Das erste NSF_3-Derivat wurde von O. Glemser, H. Meyer und A. Haas hergestellt [15)]. Sie setzten NSF_3 mit Diäthylamin um und erhielten $NSF_2N\ (C_2H_5)_2$, eine viskose, leicht gelbliche Flüssigkeit, die bei - 32 °C zu blassgelben Kristallen erstarrt.

Eine andersartige Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindung, in der neben Schwefel-Fluor-Bindungen auch Stickstoff-Fluor-Bindungen vorliegen, ist das Difluoramin-schwefelpentafluorid $SF_5 - NF_2$. Diese Verbindung wurde nahezu gleichzeitig von Stump, Padgett und Brey jr. sowie von Cady, Eggers und Tittle entdeckt. [16) 17)] Sie entsteht z.B. beim Erhitzen eines Gemisches von S_2F_{10} und Tetrafluorhydrazin N_2F_4 auf 150 °C als farbloses Gas, das sich bei - 17 °C unter Atmosphärendruck kondensieren läßt.

Dem $SF_5 - NF_2$ ähnlich ist das Pentafluorschwefeliminoschwefeldifluorid $SF_5\text{-}N{=}SF_2$, das sich aus

NSF_3 und SF_4 in Gegenwart von BF_3 bildet [18].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem NSF_3. Es werden Versuche zur Darstellung, Polymerisation, Hydrolyse und Komplexbildung des NSF_3 durchgeführt. Außerdem interessierten neue Verbindungen, die durch Austausch des Fluors gegen anorganische und organische Reste entstehen.

II. Theoretischer Teil

1. a) Darstellung des NSF_3

Bei der Fluorierung von S_4N_4 mit Silberdifluorid liegen die Ausbeuten an NSF_3 bei 45 % der Theorie (bezogen auf S_4N_4), d.h. ungefähr 5o % des Schwefeltetranitrids gehen bei der NSF_3-Darstellung verloren. Außerdem geht dabei ein beachtlicher Teil des Fluors aus dem Silberdifluorid verloren. Daher wurde das S_4N_4 durch andere S-N-haltige Verbindungen wie Trithiazyltrichlorid $N_3S_3Cl_3$ [19] bezw. dem polymeren Thiazylbromid $(NSBr)_x$ [2o] ersetzt. Hierbei sank leider die Ausbeute an NSF_3. Dafür entstand das nicht erwünschte SF_6 in umso größeren Mengen.

Weiterhin wurde versucht, S_4N_4, $N_3S_3Cl_3$, (NSBr) und $N_4S_4F_4$ direkt mit elementarem Fluor in einem fluorbeständigen Lösungsmittel wie Genetron 113 ($C Cl_2F - CF_2Cl$) zu fluorieren. Entweder endeten die Versuche mit leichten Explosionen oder aber es bildete sich SF_6 und Stickstoff.

Bei der Fluorierung von S-N-haltigen Verbindungen entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit zuerst das

NSF, das dann zum NSF_3 fluoriert wird. Wie kommt es nun zur Bildung von Schwefelhexafluorid ? Offensichtlich durch eine weitere Fluorierung des Thiazyltrifluorids. Drei Versuche sprechen dafür. Leitet man NSF_3 über $Ag\,F_2$, so bildet sich SF_6. Wiederholt man den Versuch, so läßt sich alles NSF_3 in SF_6 umwandeln. Nimmt man statt $Ag\,F_2$ elementares Fluor, so setzt sich das NSF_3 sofort quantitativ in SF_6 und Stickstoff um. Selbst bei - 80 ^{o} C verlief die Reaktion spontan. Außerdem wurde ein Gemisch aus NSF_3 und N_2F_4 mit UV Licht bestrahlt. Die Versuche endeten mit heftigen Explosionen. Im Nickelautoklaven hatte sich dagegen nur SF_6 und Stickstoff gebildet.

Bei den letzten drei Versuchen wurde die Bildung des Difluoramin-schwefelpentafluorids, $SF_5 - NF_2$ [16) 17)] erwartet. Eine Antwort, warum die Fluorierung des NSF_3 nicht $SF_5 - NF_2$ ergibt, läßt sich daraus noch nicht geben. Es ist möglich, daß die Versuchsbedingungen nicht richtig gewählt waren, obgleich unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet wurde.

Folgendes Reaktionsschema kann man daher für die

Bildung des Schwefelhexafluorids über das NSF_3 annehmen:

$$N_4S_4 + 4\ Ag\ F_2 \longrightarrow 4\ NSF + 4\ Ag\ F$$
$$NSF + 2\ Ag\ F_2 \longrightarrow NSF_3 + 2\ Ag\ F$$
$$NSF_3 + {}^3/2\ F_2\ (3\ Ag\ F_2) \longrightarrow SF_6 + {}^1/2\ N_2 + (3\ Ag\ F)$$

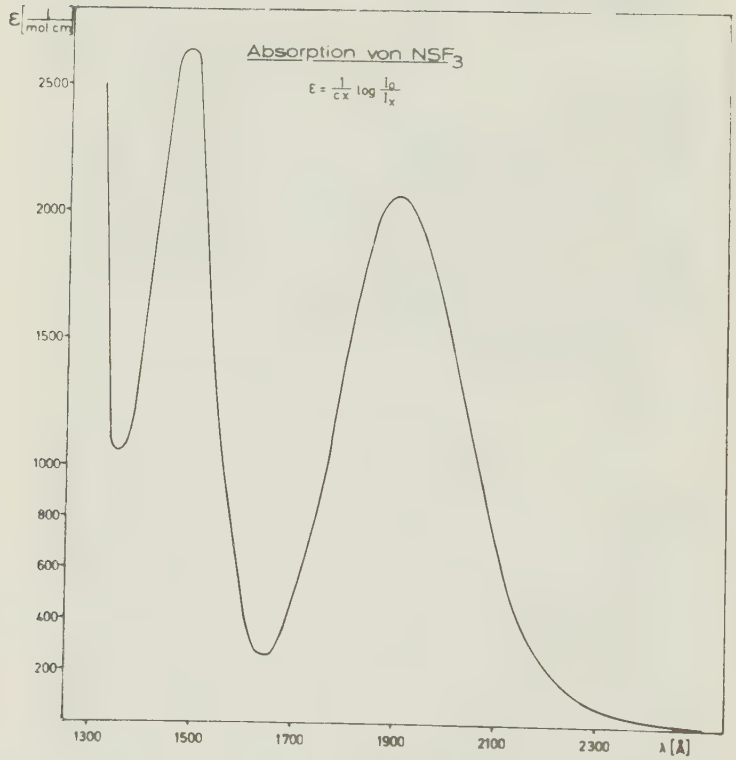
Da das Silberfluorid die NSF_3-Darstellung wesentlich erschwert, wurde versucht, ein käufliches und weniger empfindliches Fluorierungsmittel wie z.B. Natriumfluorid in Acetonitril zu verwenden. Hierzu wurde das Trithiazyltrichlorid $N_3S_3Cl_3$ in Gegenwart von elementarem Chlor in Acetonitril gelöst. Das Chlor sollte dabei den vierwertigen zu sechswertigen Schwefel oxidieren und so die Möglichkeit zur Bildung eines instabilen Thiazyltrichlorids geben, das dann zu dem stabilen NSF_3 übergehen könnte. Die Versuche wurden sowohl im Bombenrohr wie unter Normaldruck durchgeführt. Beide Male waren die Ergebnisse negativ.

Zuletzt wurde SF_6 mit NH_3 in Gegenwart von CsF im Nickelautoklaven auf ca. 300 ^{o} C erhitzt. Es trat keine Reaktion ein. Eine höhere Versuchstemperatur kann, selbst im Falle einer Reaktion, kein

NSF_3 ergeben, da dieses bereits bei 200 °C in Gegenwart von Metallen instabil wird.

b) UV-Spektrum

Auf Seite 17 ist das Elektronenspektrum von gasförmigen NSF_3 abgebildet. Interessant ist, daß NSF_3 erst im Vakuum-UV zu absorbieren beginnt. Das Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden mit λ_{max} = 190 und 149 mμ . Eine Schwingungsstruktur ist bei einer Auflösung von mehr als 0,2 mμ nicht zu erkennen.

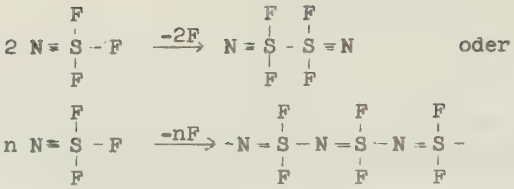

Absorption von NSF_3
$\varepsilon = \frac{1}{c\,x} \log \frac{I_0}{I_x}$
$\varepsilon \left[\frac{l}{mol\,cm}\right]$
2500
2000
1500
1000
800
600
400
200
1300
1500
1700
1900
2100
2300
λ (Å)

2. Polymerisation des NSF_3

Die Beobachtung, daß NSF und NSCl sehr stark zur Trimerisierung neigen, wobei die Schwefel-Stickstoff-Dreifachbindung in eine Zweifachbindung übergeht, berechtigt zu der Annahme, daß NSF_3 ebenfalls trimesieren oder polymerisieren könnte. Hierbei wurde auch an das Sulfanurchlorid $N_3S_3Cl_3O_3$ [21] gedacht. Diese Verbindung leitet sich von dem Trithiazyltrichlorid dadurch ab, daß an den Schwefel noch je ein Sauerstoffatom angelagert ist.

Versuche, bei denen NSF_3 im Bombenrohr bis auf 150 °C erhitzt wurde, zeigten, daß NSF_3 selbst durch plötzliches Abkühlen auf ca. - 30 °C keine Veränderung aufwies. Vielleicht ist die für Schwefelverbindungen ungewöhnliche Fünfer-Koordination bei der Trimerisierung des Thiazyltrifluorids der Grund dafür, daß das NSF_3 nicht in $(NSF_3)_3$ übergeht.

Wahrscheinlicher und aussichtsreicher schien dagegen eine Polymerisierung des NSF_3 unter gleichzeitigem Fluoraustritt nach folgendem Schema zu sein.



Zunächst wurde daher NSF_3 mit verschiedenen Metallen, wie Hg, Na und Ag im Bombenrohr aufgeheizt. Zwischen 150 °C und 200 °C zeigten sich deutlich Veränderungen an den Metallen. Nach dem Öffnen der Bomben war das NSF_3 größtenteils verbraucht. Stattdessen hatte sich Stickstoff, Metallfluorid und Metallsulfid gebildet.

$$5\ Me + NSF_3 \longrightarrow Me_2S + 3\ MeF + {}^1/2\ N_2$$

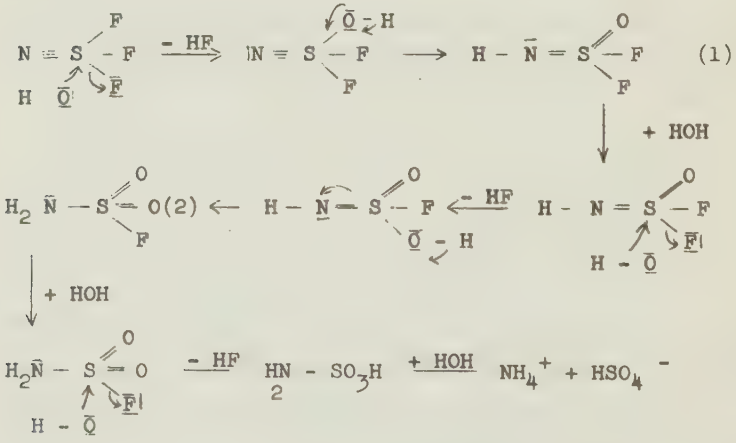
Ähnlich verlief die Reaktion mit aktiviertem Kupferpulver. Jedoch wurde hier noch die Bildung von gelben Kriställchen beobachtet. Erst die Verwendung von Quarzbomben und UV Licht ermöglichten es, isolierbare Mengen der gelben Kristalle herzustellen. Die Schmelzpunkts- und Schwefelbestimmung ergaben S_4N_4. Wesentlich günstiger wäre es, im strömenden Versuch zu arbeiten. Hierfür benötigt man jedoch mindestens

50 - 100 g NSF_3, wie die Synthese des Tetrafluorhydrazins N_2F_4 [22) 23) 24)] aus NF_3 und reduzierenden Metallen gezeigt hat.

Weiterhin wurde versucht, unter den Bedingungen der elektrodenlosen Glimmentladung eine Polymerisation unter Fluorabspaltung herbeizuführen. Eine IR-Aufnahme der flüchtigen Reaktionsprodukte zeigte neben unzersetztem NSF_3 noch SF_6, SF_4 und NSF.

3. Hydrolysenzwischenprodukte des NSF_3

NSF_3 ist gegenüber Wasser und verdünnten Säuren beständig. In Gegenwart von Hydroxidionen erfolgt jedoch eine Zersetzung. Es gelang, als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse [13] Amidosulfonsäure nachzuweisen, die beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure quantitativ in SO_4^{2-} und NH_4^+ übergeht. Für die Hydrolyse scheint nach dem Ergebnis das folgende Schema vertretbar:



Hydrolyse des Thiazyltrifluorids, NSF_3

Zuerst bildet sich nach der Umlagerung Imidosulfonsäuredifluorid, $HNSOF_2$ (1), das aus NH_3 und SOF_4 in Gegenwart von Na F und Äther und bei anschließender Spaltung des Ätherats mit BF_3 gewonnen werden kann. [25] $HNSOF_2$ wird weiter hydrolysiert, wobei wieder ein Proton zum Stickstoff unter Bildung von Amidosulfonsäurefluorid, H_2NSO_2F (2), wandert. Diese Verbindung wurde bereits von Jonas und Vogt [26] sowie Appel und Senkpiel [27] beschrieben. Amidosulfonsäurefluorid löst sich in Wasser ohne Zersetzung. Erst ab 80 °C setzt die Hydrolyse schlagartig ein.

Ein experimenteller Beweis für die Hydrolysenzwischenprodukte des NSF_3 konnte bis jetzt noch nicht erbracht werden. Zunächst sollte daher das Imidosulfonsäuredifluorid nachgewiesen werden. Da das Anion $(NSOF_2)^-$ mit dem Perchloration isoster ist, wurde die Hydrolyse bei verschiedenen pH-Werten in Gegenwart von Nitron bezw. Methylenblau durchgeführt. (Die beiden Reagenzen geben mit Perchloration eine kristalline Fällung).

Die Umsetzung mit Methylenblau verlief negativ. Mit Nitron entstand zwar ein kristalliner Niederschlag, der jedoch keinen Schwefel enthielt.

4. a) Darstellung des $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$

NSF_3 und BF_3 bilden bei Temperaturen unter 0 °C eine kristalline, farblose Substanz der Zusammensetzung $NSF_3 \cdot BF_3$ [13) 14)]. Sie hat bei - 78 °C den Dampfdruck von ca. 1 Torr und bei - 29 °C ca. 265 Torr. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung vollständig in die Komponenten dissoziiert. Dieses haben IR-Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen eindeutig ergeben.

Ebenfalls im Verhältnis 1 : 1 reagierten Antimonpentafluorid SbF_5 mit NSF_3. Kondensiert man NSF_3 im Überschuß auf Antimonpentafluorid, so entsteht beim Auftauen der beiden Komponenten eine farblose, voluminöse Substanz. Es wird nur die dem SbF_5 äquivalente Menge NSF_3 gebunden. $NSF_3 \cdot SbF_5$ ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Durch Erhitzen mit Alkalifluoriden wird NSF_3 wieder entbunden:

$$NSF_3 \cdot SbF_5 + KF \longrightarrow NSF_3 + KSbF_6$$

Auch ohne Alkalifluorid entweicht bei über 200 °C NSF_3.

Leitet man mit Wasser gesättigten Stickstoff über diese Additionsverbindung, so entwickelt sich ebenfalls NSF_3. Die Bildung des Thiazyltrifluorids deutet darauf hin, daß eine NSF_2^+-Kation nicht vorliegt, da andernfalls mit Wasser das leicht siedende Imidulfonsäuredifluorid entstanden sein müßte:

$$NSF_2^+ SbF_6^- + HOH \longrightarrow HNSOF_2 + H(SbF_6)$$

Die Erfahrung, daß die thermische Stabilität der Fluoroniumsalze bezw. Additionsverbindungen in der Reihenfolge $-BF_3$, $-AsF_5$, $-SbF_5$ stark zunimmt, wie im Falle des Schwefeltetrafluorids [28] und Thionyltetrafluorids[28], wurde auch beim $NSF_3 \cdot BF_3$, $NSF_3 \cdot AsF_5$ (NSF_3 reagiert ebenfalls mit AsF_5 im Verhältnis 1 : 1) und $NSF_3 \cdot SbF_5$ gemacht.

Bei dem Versuch, ein $NSF_3 \cdot BCl_3$ herzustellen, wurde das Bortrichlorid zu BF_3 fluoriert.

b) Struktur des $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$

Für $NSF_3 \cdot BF_3$ sind folgende Strukturen möglich [13]:

a) Addukt b) Fluoroniumkomplex

Das Absorptionsspektrum von verflüssigtem $NSF_3 \cdot BF_3$ wurde von Richert [13] in einem abgeplatteten Röhrchen aus Jenaer Glas zwischen o,8 und 2 μ gemessen. Der Spektrenvergleich mit einer wässrigen Alkaliborfluoridlösung zeigte, daß in der flüssigen Phase keine BF_4^--Gruppe vorliegt.

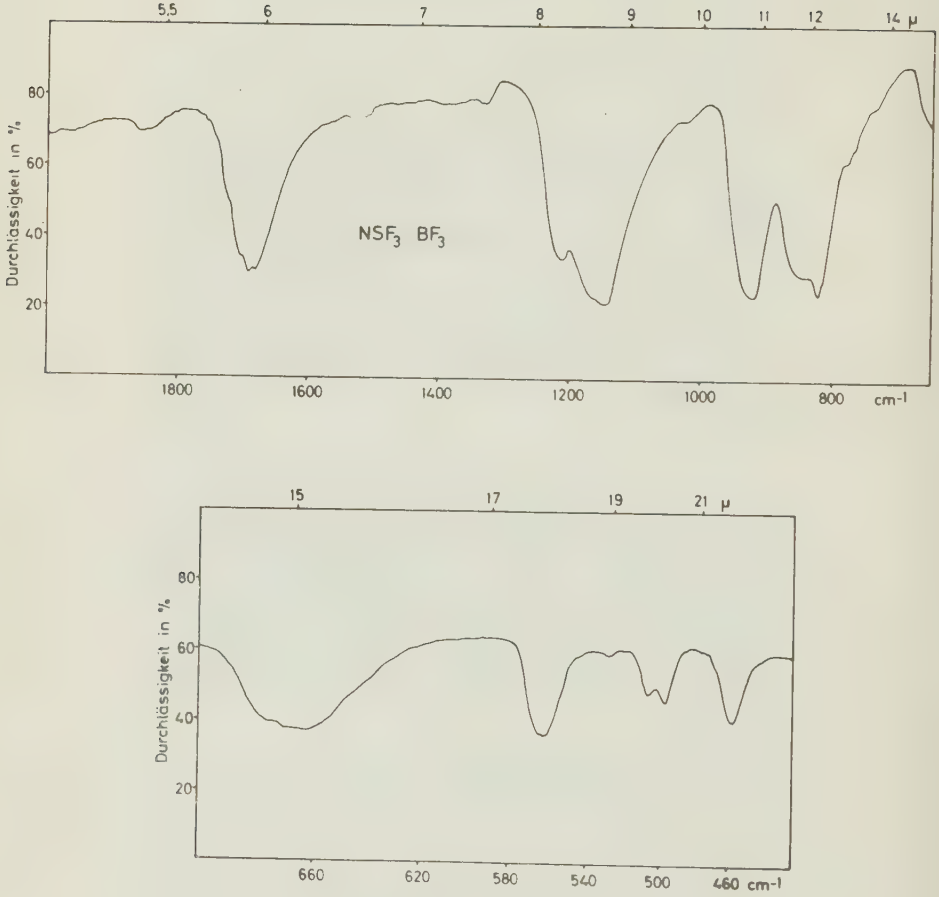
Mit Hilfe einer Tieftemperaturküvette gelang jetzt eine IR-Aufnahme (s.S. 27) der festen Substanz. Im NaCl-Bereich treten folgende starke Banden auf: 1690, 1210, 1142, 920, 854, 820, 676 und 664 cm^{-1}.

Hieraus folgt eindeutig die Struktur a) (wahrscheinlich C_{3V}-Symmetrie). Die Verschiebung der ν(NS)-Schwingung nach höheren Wellenzahlen gegenüber ν (NS) im NSF_3 zeigt eine Änderung der Hybridisierungsverhältnisse des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff durch Ausbildung einer

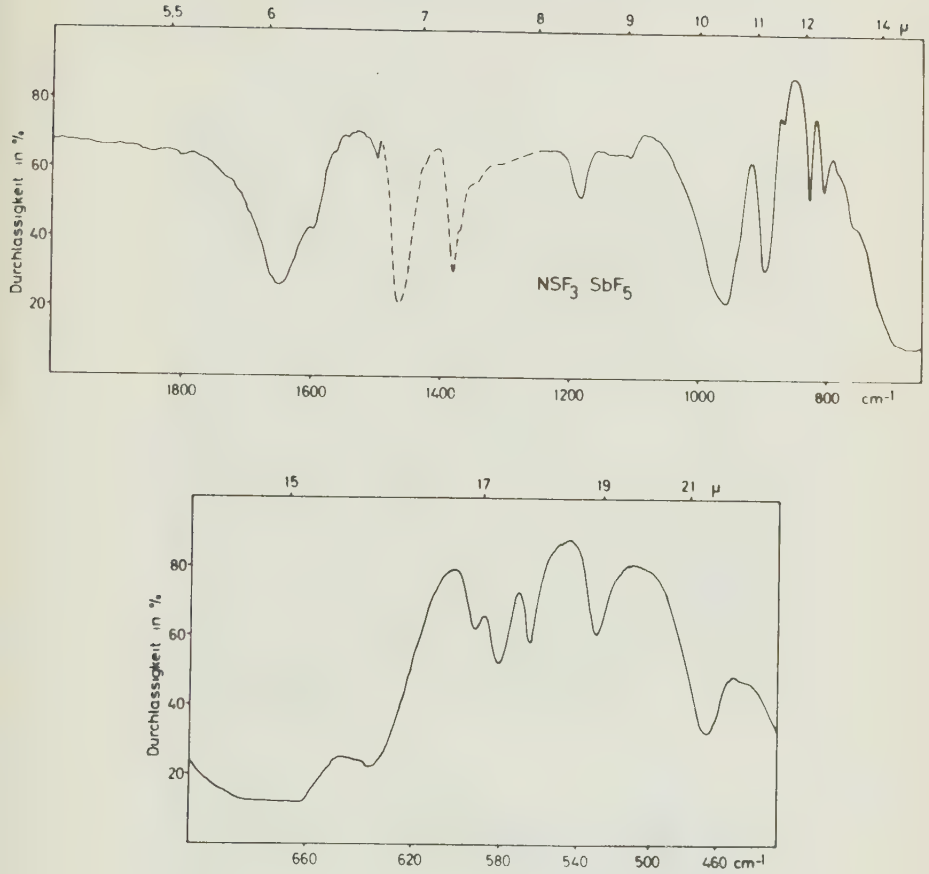
σ-BN-Bindung. Dadurch wird der NS-Bindungsgrad erhöht. [29]

Die Banden bei 1210 und 1142 sind ν_{as} (^{10}BF) bezw. ν_{as} (^{11}BF) zuzuordnen, wobei aus der hohen Lage dieser Schwingungsfrequenzen eine Gruppierung $[BF_4]^-$ auszuschließen ist. (Durch eine relativ schwach ausgebildete BN-Bindung sind hier noch BF-π-Bindungen möglich - im Gegensatz zum BF_4^-). Die Bande bei 676/664 ist wahrscheinlich einer Schwingung mit vorwiegend (BN)-Charakter zuzuordnen. [30]

Aus ähnlichen Überlegungen ist für das $NSF_3 \cdot SbF_5$ ebenfalls eine Fluoroniumstruktur $[NSF_2]^+ [SbF_6]^-$ auszuschließen. Auch hier ist die Lage der (NS)-Schwingung (s.S. 28) gegenüber derjenigen in NSF_3 stark erhöht. Folgende starke Banden werden beobachtet:
1650, 955, 900 und 670 cm^{-1}.



IR-Spektrum von $NSF_3 \cdot BF_3$



IR-Spektrum von $NSF_3 \cdot SbF_5$

5. Substitution des Fluors im NSF_3 durch organische und anorganische Reste.

Nachdem die Synthese eines NSF_3-Derivats [15] gelungen war, wurde versucht, das Fluor durch einen Alkylrest zu ersetzen. Bei der Einwirkung von Lithiumbutyl auf NSF_3 trat auch eine Reaktion unter Erwärmung ein. Nach dem Aufarbeiten des Rückstandes blieb eine ölige, schwer flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück. Nach siebenmaliger Destillation bei ca. 70 °C im Vakuum wurde die nunmehr farblose Flüssigkeit analysiert. Da die Substanz kein Fluor enthielt, mußte zunächst an einen dreifachen Austausch des Fluors gedacht werden. Doch zeigten die Analysenergebnisse, daß dies nicht der Fall war. Z.B. beträgt der Stickstoffwert für $NS(C_4H_9)_3$ 6,46 %; gefunden wurde aber nur 1,76 %. Ähnlich liegen die Abweichungen für die anderen Bestimmungen.

D. F. Clifford hatte versucht, das entsprechende Phenylderivat vom NSF_3 herzustellen. [12] Bei der Umsetzung mit Lithiumphenyl entstand ein gelber, fester Stoff. Ein Phenylderivat des NSF_3 hatte sich nicht gebildet.

Zuletzt wurde versucht, Fluor durch Chlor zu ersetzen. Als Ausgangsverbindung diente das $NSF_2N(C_2H_5)_2$ [15].

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit sollte diese Verbindung mit Chlorwasserstoff gespalten werden. In einer Reihe von Versuchen, sowohl in Bomben wie im strömenden Versuch, erfolgte jedesmal eine Umsetzung. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden aufgefangen und ultrarotspektroskopisch untersucht. Dabei traten die typischen Banden für Schwefeldichlorid auf. Ebenso wurde von dem zurückgebliebenen, gelben Rückstand, der sich aus den flüchtigen Reaktionsprodukten gebildet hatte, eine IR-Aufnahme gemacht. Bei einem Vergleich mit einer anderen Aufnahme konnte gezeigt werden, daß der gelbe Rückstand zur Hauptsache aus Thiotrithiazylchlorid S_4N_3Cl bestand.

Ein beträchtlicher Anteil der flüchtigen Reaktionsprodukte ließ sich nicht mit flüssiger Luft kondensieren. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault ergab ca. 27, d.h. es hatte sich noch elementarer Stickstoff gebildet. Aus der

Reaktionslösung wurde außerdem noch elementarer Schwefel isoliert. Eine einleuchtende Erklärung für das Auftreten dieser Reaktionsprodukte läßt sich nicht geben, zumal der entsprechende Versuch zur Darstellung von SPF_2Cl aus $SPF_2N(C_2H_5)_2$ und HCl ohne präparative Schwierigkeiten fast quantitativ verläuft. [31)]

III. Experimenteller Teil

1. a) Versuche zur Darstellung von NSF_3

$N_3S_3Cl_3$, $(NSBr)_x$ + AgF_2

5 g $N_3S_3Cl_3$ bezw. 5 g $(NSBr)_x$ wurden in einem Quarzgefäß mit der zehnfachen Menge AgF_2 in gut getrocknetem, siedendem Tetrachlorkohlenstoff fluoriert. Nach dem Auffangen der gasförmigen Reaktionsprodukte bei - 80 °C in einer vorgeschalteten Falle konnten durch eine IR-Aufnahme SF_6 und NSF_3 als Hauptprodukte erkannt werden.

S_4N_4, $N_4S_4F_4$, $N_3S_3Cl_3$, $(NSBr)_x$ + F_2

Diese vier S-N-haltigen Verbindungen ergaben in Genetron 113 (CCl_2F - CF_2Cl) mit Stickstoff verdünntem Fluor hauptsächlich Schwefelhexafluorid. Eine Veränderung der Reaktionstemperatur sowie des Stickstoff-Fluor-Verhältnisses änderte nichts an dem Versuchsergebnis.

$N_3S_3Cl_3$ + NaF + Cl_2

Durch eine Lösung aus $N_3S_3Cl_3$, NaF und Acetronitril

wurde gut getrocknetes Chlor geleitet. In einer vorgeschalteten Falle konnte kein NSF_3 ultrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Wiederholung des Versuchs bei Temperaturen bis 150 ° C und unter Druck im Bombenrohr verlief ebenfalls negativ.

$SF_6 + NH_3$

Heizte man SF_6 und NH_3 im Nickelautoklaven bis auf 300 ° C auf, so trat keine Umsetzung ein. Die bei 300 ° C herrschenden Drucke betrugen ca. 200 Atm.. Als Katalysator diente CsF. Es wurde SF_6 im Überschuß angewandt, um zu verhindern, daß NH_3 mit dem eventuell entstandenen NSF_3 reagiert.

$NSF_3 + AgF_2$

NSF_3 zersetzte sich beim Durchleiten durch ein mit AgF_2 gefülltes Nickelrohr. Nach dreimaliger Wiederholung des Versuchs bei Zimmertemperatur war alles NSF_3 in SF_6 und Stickstoff umgewandelt. Ging man mit der Temperatur auf 50 ° C, so genügte schon ein einmaliges Durchleiten.

$NSF_3 + F_2$

NSF_3 und elementares Fluor, im Verhältnis 2 : 1, reagierten bei ca. - 80 °C im Nickelautoklaven zu SF_6 und N_2. Die Verwendung von CsF hatte keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Selbst bei ca. 50 Torr. bildete sich nur SF_6 und N_2. Zwei mit einem Hahn verbundene 4-Literkolben mit jeweils angebauter Falle wurden getrennt mit NSF_3 und Fluor gefüllt. Beim Öffnen des Hahnes und abwechselnden Ausfrieren des NSF_3 / F_2-Gemisches entstand ebenfalls nur SF_6 und N_2. $SF_5 - NF_2$ konnte nicht nachgewiesen werden.

$NSF_3 + N_2F_4$

Bei Verwendung von N_2F_4 statt elementarem Fluor entstand, unter den Bedingungen des vorherigen Versuchs, ebenfalls nur SF_6 und N_2. Eine heftige Explosion trat beim Bestrahlen eines flüssigen NSF_3-N_2F_4-Gemisches in einer Quarzbombe mit UV-Licht auf.

b) Messung des UV-Spektrums

Das Absorptionsspektrum des NSF_3 im Vakuum-UV

wurde mit einem o,5 m Seya Namioka Gittermonochromator der Firma Jarell Ash aufgenommen. Als Hintergrund wird bis 1650 Å herunter das D_2-Kontinuum, von 1850 - 1550 Å des Xe-Kontinuum und darunter bis 1200 Å das Viellinienspektrum des D_2 benutzt. Die Registrierung der Intensität J_o bei leerer Zelle und J_x bei Durchgang durch eine Schicht der Dicke X (cm) erfolgte photoelektrisch durch einen Multiplier mit Na-Salicylat-Sensibilisierung. Die Absorptionszelle ist 1,95 cm lang und mit zwei LiF-Fenstern versehen. Sie wird evakuiert und mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Der Druck p in der Zelle wird mit einem Hg-Manometer gemessen und betrug im Falle des NSF_3 3 - 3,5 mm Hg. Daraus läßt sich der molare Extinktionskoeffizient $\varepsilon \left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}\right]$ bestimmen.

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot x} \log_{10} \frac{J_o}{J_x} \qquad C = \frac{n}{v} = \frac{P}{R} \cdot T$$

Die Druckmessung begrenzte die Genauigkeit der Extinktionsbestimmung auf ca. 10 %.

2. Versuche zur Polymerisation des NSF_3

NSF_3 + (P,T)

NSF_3 wurde auf ca. 150 °C in einer Quarzbombe erwärmt. Durch plötzliches Abkühlen auf - 125 °C und anschließendes Auftauen auf Zimmertemperatur trat keine Veränderung des Thiazyltrifluorids ein.

NSF_3 + Na, Hg, Ag, Cu_{aktiv}

Erwärmte man ungefähr 2 - 3 g NSF_3 jeweils mit elementarem Na, Hg und Ag unter Druck, so trat bei 150 °C eine Veränderung der Metalle ein. Nach dem Öffnen der Bombe konnte das entweichende Gas nicht kondensiert werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault zeigte, daß es sich um elementaren Stickstoff handelte. Der feste Rückstand bestand aus dem entsprechenden Metallsulfid und Metallfluorid. Bei Verwendung von aktiviertem Kupfer (Cu-Pulver wird mit Eisessig gekocht und mit Aceton getrocknet) bildeten sich außerdem noch gelbe Kristalle. Eine Wiederholung des Versuchs in einer Quarzbombe, die mit UV-Licht bestrahlt wurde, ergab eine größere

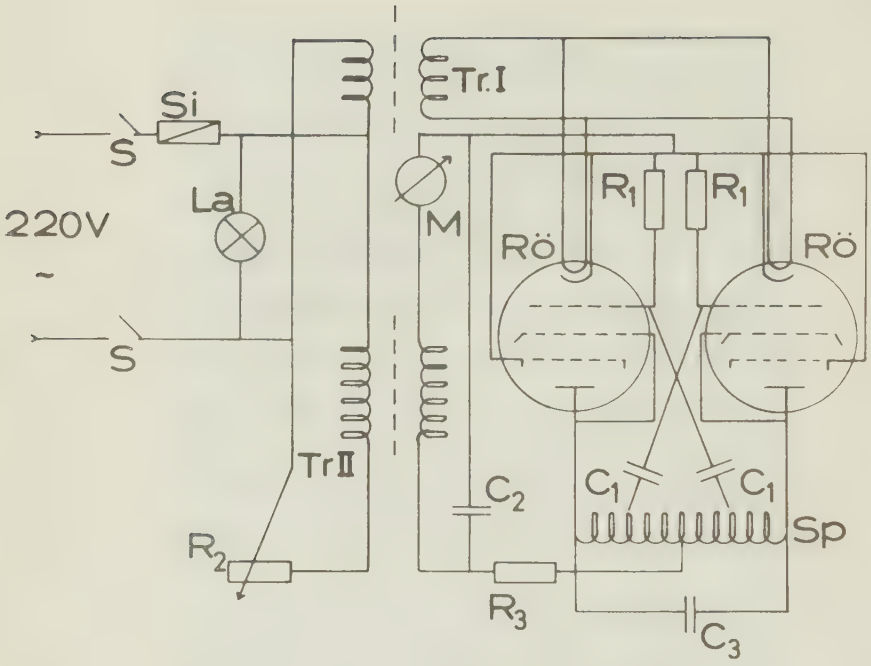
Ausbeute an Kristallen. Mit CCl_4 ließen sich die gelben Kristalle aus dem festen Rückstand lösen. Eine Schmelzpunkts- und Schwefelbestimmung zeigten, daß es sich um S_4N_4 handelte.

NSF_3 in Glimmentladung

Mit Hilfe eines Senders, der bei 20 MHz arbeitete, konnte in einem 5 cm weiten und 20 cm langen Glasrohr, das sich in der Spule des Senders befand, eine elektrodenlose Entladung herbeigeführt werden, wenn der Druck in dem Rohr, je nach Art des Gases, bis zu 5 Torr betrug. [32)]

6 g NSF_3 wurden im Vakuum durch das Entladungsrohr bei laufender Pumpe aus einer Falle bei - 80 °C destilliert. Nach dem Passieren des Entladungsrohres konnten das nicht umgesetzte NSF_3 und die neu entstandenen Gase in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle wieder kondensiert werden. Dabei stellte sich ein Gleichgewichtsdruck von ca. 2 Torr im Entladungsrohr ein. Die Destillation mußte bei laufender Pumpe durchgeführt werden, da sonst der bei der Entladung entstandene Stickstoff die weitere

Destillation verhindert hätte. Eine IR-Aufnahme von dem Kondensat zeigte neben unzersetztem NSF_3 noch SF_6, SF_4 und große Mengen an NSF. Ein gelber Beschlag an der Fallenwandung konnte als S_4N_4 identifiziert werden. Bei einer Versuchsdauer von 12 Stunden und einer Senderleistung von 40 m A war die Ausbeute an NSF am größten.



Senderschaltung

Schaltelemente:

C_1 = Kondensator 100 p F/1000 V
C_2 = Kondensator 0,047 µ F/1000 V
C_3 = Arbeitskondensator
(Kupferplatten, 2 mm stark, 15 cm lang, 6 cm breit, Abstand 6 cm)
La = Glimmlampe 220 V
M = Messinstrument 150 m A
R_1 = Widerstand 30 KΩ 2 W
R_2 = Schiebewiderstand 1 K o,5 A
R_3 = Widerstand 50 KΩ 2 W

Rö = Röhre PE 06/40 P
S = Doppelpoliger Netzschalter 3 A
Si = Feinsicherung 2 A
Sp = Arbeitsspule
(Durchmesser ca. 6 cm, Länge 25 cm, 50 Windungen aus Kupferrohr von 3 mm Durchmesser auf ein Kunststoffrohr als Träger gewickelt. Anzapfung erfolgt symmetrisch etwa 10 Windungen von den Anodenenden)

3. Versuche zur Isolierung der Hydrolysenzwischenprodukte

NSF_3 + Methylenblau

Eine 0,3 %-ige wässrige Lösung von Methylenblau [33] wurde mit ca. 1 g NSF_3 im Bombenrohr bis auf 100 °C erwärmt. Nach einer Temperatursteigerung um jeweils 10 °C und darauffolgender Abkühlung fand keine Fällung statt. Eine Wiederholung des Versuchs bei pH 8 - 10 verlief ebenfalls negativ.

NSF_3 + Nitron

Die Verwendung einer wässrigen Lösung von Nitronacetat (in alkalischer Lösung fällt Nitron aus) ergab eine Fällung mit NSF_3. Die aus Wasser-Methanol umkristallisierten Nadeln hatten einen Schmelzpunkt von 228 °C. Der Schwefelnachweis blieb negativ. Die Bestimmung der übrigen Elemente ergab folgende Werte:

N = 14,5; F = 13,4; S = 0; C = 59,62; H = 4,31

Das Molekulargewicht betrug 269.

Die Zuordnung zu einer bestimmten Verbindung gelang nicht.

4. a) Darstellung von $NSF_3 \cdot BF_3$ und $NSF_3 \cdot SbF_5$

Kondensiert man ein NSF_3-BF_3-Gemisch, in dem die beiden Komponenten im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, in eine Falle bei ca. - 80 °C, so erhält man $NSF_3 \cdot BF_3$ als weiße, kristalline Substanz. Ein Überschuß an BF_3 läßt sich bei dieser Temperatur abdestillieren. Es wurde nur die dem NSF_3 äquivalente Menge BF_3 gebunden.

Bei der Darstellung von $NSF_3 \cdot SbF_5$ diente als Reaktionsgefäß ein Quarzrohr, das an seinem unteren Ende zu einem Kölbchen mit 2 - 3 cm Durchmesser erweitert war. Das in Stahlflaschen käufliche SbF_5 mußte zunächst durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt werden. Beim Einkondensieren des Antimonpentafluorids bildete sich in dem Quarzkölbchen ein glasiger Überzug, der mit NSF_3 bereits bei ca. - 30 °C zu einem voluminösen weißen Stoff reagierte. Nach mehrmaligem Aufkondensieren und Auftauen konnte das überschüssige NSF_3 im Vakuum abgezogen werden.

Wichtig ist bei diesem Versuch das vorherige Ausheizen des Quarzkolbens im Vakuum, da Spuren von

Feuchtigkeit eine erkennbare Zersetzung einleiten.

b) Analytik

Für die Durchführung der quantitativen Bestimmungen mußte zunächst eine genau bekannte Menge der Substanz hydrolysiert werden. Die Ermittlung des Gewichts erfolgte daher durch Wägung des Quarzkölbchens mit Schliff vor und nach dem Versuch. Um eine Zersetzung der Verbindung während der Wägung zu vermeiden, wurde das Quarzkölbchen abgeschmolzen. Danach mußte die alkalische Hydrolyse in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt werden, da NSF_3 zu Beginn der Hydrolyse entweicht.

Zur Schwefel- und Stickstoffbestimmung wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und zweimal bis zur Trockene auf dem Wasserbad eingedampft. Die bei der Hydrolyse entstandene Amidosulfonsäure spaltet sich dabei in Ammonium- und Sulfationen.

Sulfat wurde als $BaSO_4$ in verdünnt salzsaurer

Lösung gefällt und zur Wägung gebracht. Stickstoff ließ sich, wie üblich, in der Kjeldahlapparatur bestimmen.

Zur quantitativen Fluorbestimmung mußte die Hydrolysenlösung auf über die Hälfte eingedampft werden. Nach Zugabe von Glaspulver und halbkonzentrierter Schwefelsäure ließ sich das Fluorid als Siliziumfluorid in eine Vorlage mit verdünnter Natronlauge überdestillieren und aus schwach essigsaurer, mit Natriumacetat gepufferter Lösung als CaF_2 fällen.

Vor dem Verglühen des Rückstandes muß die Kieselsäure mit H_2F_2 entfernt werden.

Für die Antimonbestimmung wurde die Probelösung zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene eingedampft, um die Fluorkomplexe des Antimons zu zerstören. Nach dem Lösen des Rückstandes in konzentrierter Salzsäure und anschließendem Verdünnen mit Wasser, ließ sich Antimon mit H_2S als Sulfid ausfällen. Die Antimonsulfide wurden dann mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in Antimonsäure über-

führt. Aus dieser entsteht dann durch Glühen das wägbare Antimontetroxid.

Analysenergebnisse:

$NSF_3 \cdot SbF_5$

Ber.: S 10,02 %; N 4,38 %; Sb 38,07 %; F 47,53 %

Gef.: S 9,8 %; N 4,45 %; Sb 38,8 %; F 46,1 %

Schwefel:

Einwaage	0,8150 g
Tiegel + $BaSO_4$	18,1092 g
Tiegel	- 17,5290 g
	0,5802 g $BaSO_4$ = 9,8 % S

Antimon:

Einwaage	0,2125 g
Tiegel + Sb_2O_4	17,7630 g
Tiegel	- 17,6620 g
	0,1010 g S_2O_4 = 38,8 % Sb

Stickstoff:

Einwaage 0,2125 g

20 ml $^n/_{10}$ HCl wurden vorgegeben

13,25 ml $^n/_{10}$ NaOH wurden verbraucht

6,75 ml $^n/_{10}$ NaOH = 4,45 % N

Fluor:

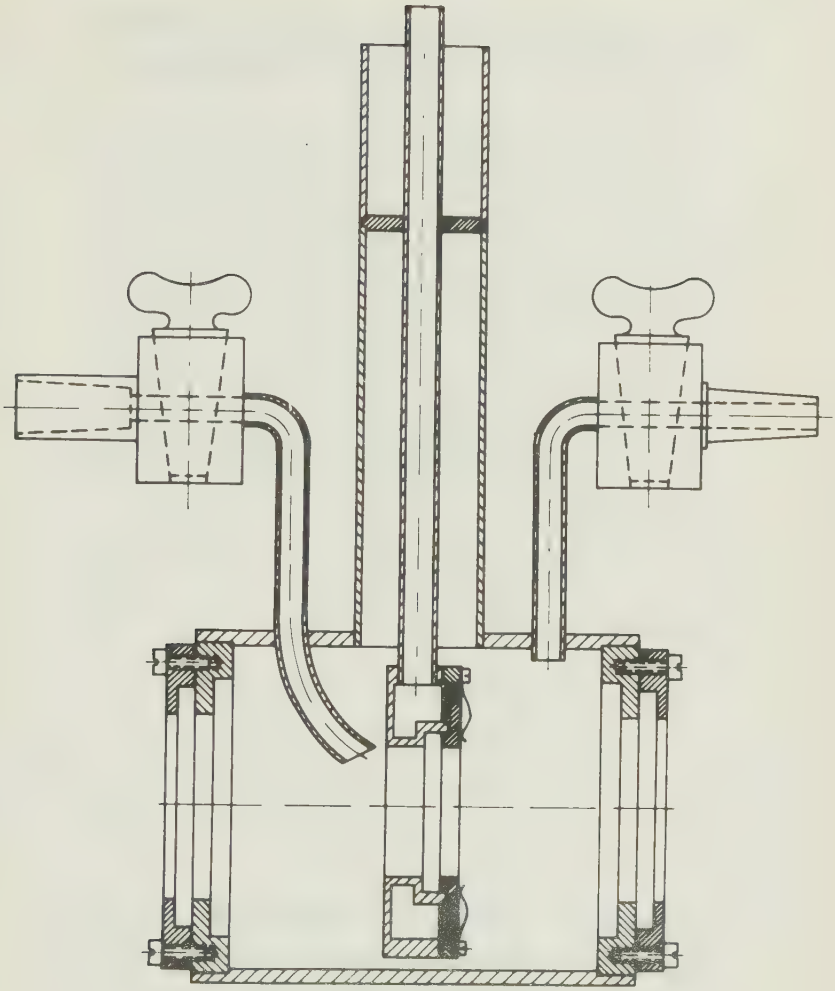
Einwaage	0,4250 g
Tiegel + CaF_2	17,9311 g
Tiegel	- 17,5310 g
	0,4001 g CaF_2 = 46,1 % F

c) Messung der IR-Spektren

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Leitz-Spektrographen Nr. 072 im NaCl- und KBr-Bereich durchgeführt.

Im Falle des $NSF_3 \cdot BF_3$ diente eine Tieftemperaturküvette [34] (s. S. 46) zur Messung des Spektrums. Die Additionsverbindung konnte im Vakuum auf eine ca. - 180 °C gekühlte KBr-Platte kondensiert werden. Während der Messung blieb die Temperatur durch Kühlen mit flüssiger Luft konstant.

$NSF_3 \cdot SbF_5$ ließ sich in einer Trockenbox mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff fein zerreiben. Für die IR-Aufnahme wurden zwei Silberchloridplatten benutzt.



Tieftemperaturküvette

5. Versuche zur Substitution des Fluors im NSF_3 durch organische und anorganische Reste

5 g NSF_3 ergaben beim Durchleiten durch eine Lösung aus Lithiumbutyl und Petroläther einen weißen amorphen Stoff. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure behandelt. Dabei bildeten sich im Wasser unlösliche, gelbe Öltröpfchen. Das Extrahieren mit Benzol, Trocknen der benzolischen Lösung und das anschließende siebenmalige Destillieren im Vakuum ergab eine farblose Flüssigkeit.

Analysenergebnisse:

Gef.: S 26,32 %; C 58,17 %; H 10,20 %;
N 1,76 %; F 0 %

Für $NS(C_4H_9)_3$ ber.: S 14,75 %; C 66,4 %; H 12,44 %;
N 6,46 %; F 0 %

Als letzter Versuch sollte $NSF_2N(C_2H_5)_2$ mit HCl gespalten werden. Sowohl nach Druckversuchen in Nickel-, Quarz- und Glasbomben wie auch nach dem Durchleiten von HCl durch $NSF_2N(C_2H_5)_2$ in Tetramethylensulfon bei 100 °C konnte in den flüchti-

gen Reaktionsprodukten Schwefeldichlorid ultrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Nach dem erneuten Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte im Vakuum bildete sich ein gelber Stoff in der Falle, der ebenfalls ultrarotspektroskopisch als S_4N_3Cl identifiziert wurde. In der Reaktionslösung selber befand sich nach dem Versuch elementarer Schwefel.

Bei Verwendung von siedendem CCl_4 als Verdünnungsmittel trat praktisch keine Spaltung ein.

Nach dem Öffnen der Bomben wurde an der Vakuumanlage noch Stickstoff nachgewiesen.

IV. Darstellung der Ausgangssubstanzen

a) Silberdifluorid AgF_2 [35]

Die Darstellung von AgF_2 erfolgte durch Überleiten von Fluor über Silberpulver, das durch Reduktion von Silberchlorid mit Zink gewonnen wurde. Zur Fluorierung diente ein 30 cm langes Kupferrohr mit einem Durchmesser von 5 cm. Zunächst durfte nur wenig Fluor (ca. 5 g je Stunde) über das Silber geleitet werden, weil das Pulver sonst durch die Reaktionswärme zusammensinterte. Erst wenn eine spürbare Erwärmung des Rohrs durch die Reaktion nicht mehr auftrat, wurde ein stärkerer Fluorstrom (bis zu 10 g je Stunde) über das Silber geleitet. Etwa drei Stunden später konnte das Rohr langsam auf 250 ^{o} C erwärmt werden. Das Ende der Fluorierung war am Austreten von größeren Mengen Fluor aus dem Reaktionsrohr zu erkennen.

b) Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4

Die Darstellung von S_4N_4 erfolgte durch Umsetzung

eines Schwefelchloridgemisches (S : Cl = 1 : 3) mit NH_3. Das richtige Mengenverhältnis wurde dadurch bestimmt, daß man von einer gewogenen Menge ausgehend solange Chlor in das daraus gebildete Schwefelchlorid einleitete, bis ein empirisch bestimmtes Endvolumen erreicht war.

Bei 60 g Schwefel entsprach das Volumen der Flüssigkeit 165 ml. Sobald kein fester Schwefel mehr vorhanden war, mußte die Chlorierung bei - 40 °C durchgeführt werden.

Die Kühlfalle mit den Schwefelchloriden wurde umgekehrt mit einem Reaktionsgefäß verbunden, das aus einem 6 l fassenden 4-Halskolben mit einem Rührer, zwei Einleitungsrohren und einem weiten Ableitungsrohr bestand. Im Reaktionskolben, der während der ganzen Reaktion gut mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt wurde, befanden sich 3 l Benzol. Dieses war vorher über Natrium getrocknet und wurde zu Reaktionsbeginn mit Ammoniak, der zur Trocknung über KOH geleitet wurde, gesättigt.

Die Schwefelchloride wurden nun mit Hilfe einer

Stickstoffbombe in kleinen Anteilen in das Reaktionsgefäß gedrückt. Gleichzeitig wurde unter starkem Rühren NH_3 eingeleitet. Wenn nach etwa vier Stunden die gesamten Schwefelchloride in das Reaktionsgefäß gegeben waren, mußte das Einleiten von NH_3 noch so lange fortgesetzt werden, bis die Farbe des Reaktionsgemisches gelb-orange geworden war.

Nach dem Abfiltrieren des NH_4Cl und Einengen der roten Lösung auf ein Drittel kristallisierte das S_4N_4 in großen Kristallen aus.

Ausbeute: 50 - 60 g S_4N_4 (ca. 60 % d. Th. bezogen auf den eingesetzten Schwefel).

c) Thiazyltrifluorid NSF_3

5 g S_4N_4 und 100 g Silberdifluorid wurden zusammen mit 100 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff in einem Quarztopf unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nachdem die entstandenen Gase einen aufgesetzten Rückflußkühler passiert hatten, wurden sie in einer auf - 80 °C gekühlten Falle kondensiert. Zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit diente eine zweite,

mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Nach Beendigung der Reaktion, die nicht länger als 60 - 90 Minuten dauerte, folgte die Reinigung. Das Rohprodukt wurde durch eine 3 %-ige KMO_4-Lösung über feinverteiltes PbO_2 und schließlich über $CaCl_2$ geleitet. Das so erhaltene NSF_3 war nur noch durch CCl_2F_2 und SF_6 verunreinigt. Die weitere Reinigung erfolgte gaschromatographisch mit Wasserstoff als Trägergas.

Als stationäre Phase wurden 30 g Trikresylphosphat auf 100 g Kieselgur benutzt.

Ausbeute: ca. 5 g NSF_3 (45 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte S_4N_4)

d) $NSF_2N(C_2H_5)_2$ [15]

NSF_3 wurde mit frisch destilliertem Diäthylamin in einem Bombenrohr aus Pyrexglas, das an einer Hochvakuumapparatur angeschlossen war, im Molverhältnis 1 : 2 eingeschmolzen und 10 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Bomben müssen waagrecht liegen, weil sonst durch die beginnende Reaktion ein Pfropfen an der Phasengrenze der

Ausgangssubstanzen gebildet wird. Nach dem Öffnen über einen Vakuumschlauch und zwei Kühlfallen wurde mit einer Hochvakuumapparatur verbunden. Nachdem ein etwaiger Überschuß einer der Ausgangssubstanzen bei Raumtemperatur abgepumpt und in der zweiten auf - 183 °C gekühlten Falle kondensiert wurde, konnte das $NSF_2N(C_2H_5)_2$ bei ca. 70 °C in die erste auf - 30 °C gekühlte Falle destilliert werden.

Ausbeute: 1,5 g (= 96 % d. Th.)

V. Literaturverzeichnis

1.) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler
Naturwiss. 42, 44 (1955)

2.) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler
Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)

3.) O. Glemser, H. Schröder
Z. anorg. allg. Chem. 284, 97 (1956)

4.) O. Glemser u. H. Richert
Z. anorg. allg. Chem. 307, 313 (1961)

5.) O. Glemser u. H. Richert
Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961)

6.) W. H. Kirchhoff u. E. B. Wilson
J. Amer. chem. Soc. 84, 334 (1962)

7.) O. Glemser, H. Meyer u. A. Haas
Chem. Ber. 97, 1704 (1964)

8.) O. Glemser, E. Wyszorniski u. H. Meyer
nicht veröffentlicht

9.) O. Glemser, U. Biermann, J. F. Knaak u. A. Haas
Chem. Ber. 98, 446 (1965)

10.) B. Cohen u. A. G. Mac Diarmid
Chem. and Ind. 1962, 1866

11.) A. F. Clifford u. C. S. Kobayashi
Inorg. Chem. 4, 571 (1965)

12.) A. F. Clifford
III. Intern. Fluorsymposium München (1965)

13.) O. Glemser, H. Richert
z. anorg. allg. Chem. 307, 318 (1961)

14.) O. Glemser, H. Richert u. H. Haeseler
Angew. Chem. 71, 524 (1959)

15.) O. Glemser, H. Meyer u. A. Haas
Chem. Ber. 98, 2049 (1965)

16.) E. C. Stump, J. C. D. Padgett W. S. Brey, Jr.
Inorg. Chem. 2, 648 (1963)

17.) G. H. Cady, D. F. Eggers, B. Tittle
Proc. Chem. Soc. (1963), 65

18.) A. F. Clifford
III. Intern. Fluorsymposium München (1965)

19.) A. Meuwsen
Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2311 (1931)

20.) A. Clever u. W. Muthmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 340 (1896)

21.) M. Goehring u. H. Malz
Z. Naturforsch. 96, 567 (1954)

22.) C. B. Colburn
J. Amer. chem. Soc. 80, 5004 (1958)

23.) C. B. Colburn, A. Kennedy
Intern. Symp. on Fluorine Chem. London (1959)

24.) R. D. Dresdner, F. N. Thumac
Z. anorg. allg. Chem. 14, 299 (1960)

25.) G. W. Parshall, R. Cramer u. R. E. Forster
Inorg. Chem. 1, 677 (1962)

26.) H. Jonas u. D. Voigt
Angew. Chem. 70, 572 (1958)

27.) R. Appel u. W. Senkpiel
Angew. Chem. 70, 572 (1958)

28.) F. Seel u. O. Detmer
Z. anorg. allg. Chem. 301, 119 (1959)

29.) H. Siebert
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1966

30.) vgl. hierzu das Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$ bei W. Sawodny u. J. Goubeau
z. physik. Chem. N. F. 44, 227 (1965)

31.) A. Müller, H. G. Horn u. O. Glemser
Z. Naturforschung 20b, 1150 (1965)

32.) H. Lux
Anorg.-chem. Experimentierkunst
2. Auflage, Leipzig 1959 S. 567

L. Rohde
Ann. Physik 12, 569 (1932)

33.) F. L. Hahn
Angew. Chem. 39, 451 (1926)

34.) H. Roesky
Diss. Göttingen (1963)

35.) G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie
Bd. I 2. Auflage 1960 S. 225

L e b e n s l a u f

Am 27. 9. 1935 wurde ich, Klaus Jürgen Scherf, als Sohn des Vorstandsmitgliedes der Gothaer Lebensversicherung a.G. Alex Scherf und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Burchard, in Frankfurt/Main geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Gotha. Anschließend kam ich auf das Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen, wo ich Ostern 1956 die Reifeprüfung (Abitur) ablegte. Ich begann mein Studium im Sommersemester 1956 in Freiburg mit den Fächern Medizin und Chemie und setzte es im Wintersemester 1956/57 an der Georg-August-Universität in Göttingen fort. Hier bestand ich im Februar 1961 das Diplom-Vorexamen für Chemie und im November 1963 das Diplom-Hauptexamen für Chemie. Im Anschluß daran begann ich mit meiner Doktorarbeit "Beiträge zur Chemie des Thiazyltrifluorids".

BAMBERGER FOTODRUCK · Rudolf Rodenbusch